

**Polymer membrane, method for the production and use thereof****Patent number:** DE10109829**Publication date:** 2002-09-05**Inventor:** UENSAL OEMER [DE]; KIEFER JOACHIM [DE]; BAURMEISTER JOCHEN [DE]; PAWLIK JUERGEN [DE]; KRAUS WERNER [DE]; JORDT FRAUKE [DE]**Applicant:** CELANESE VENTURES GMBH [DE]**Classification:****- international:** C08J5/22; C08G73/18; H01M8/02; B01D71/58**- european:** C08G61/12; C08G73/18; C08G73/22; H01M8/10E2**Application number:** DE20011009829 20010301**Priority number(s):** DE20011009829 20010301**Also published as:** WO02071518 (A1) EP1368845 (A1) US2004247974 (A1) CA2439541 (A1)**BEST AVAILABLE COPY****Abstract of DE10109829**

The invention relates to a polyazole based acid-doped polymer membrane, a method for the production and the use thereof. The inventive acid-doped polymer membrane can be used in a variety of ways on account of the excellent mechanical properties thereof and is especially suitable for use as a polymer-electrolyte-membrane (PEM) in PEM-fuel cells.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND  
MARKENAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 101 09 829 A 1

⑯ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 J 5/22**  
C 08 G 73/18  
H 01 M 8/02  
B 01 D 71/58

⑯ Aktenzeichen: 101 09 829.4  
⑯ Anmeldetag: 1. 3. 2001  
⑯ Offenlegungstag: 5. 9. 2002

DE 101 09 829 A 1

⑯ Anmelder:

Celanese Ventures GmbH, 60311 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:

Uensal, Oemer, Dr., 55128 Mainz, DE; Kiefer, Joachim, Dr., 65510 Idstein, DE; Baurmeister, Jochen, Dr., 24340 Eckernförde, DE; Pawlik, Jürgen, Dr., 65931 Frankfurt, DE; Kraus, Werner, 65527 Niedernhausen, DE; Jordt, Frauke, 65817 Eppstein, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Polymermembran, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft eine mit Säure dotierte Polymermembran auf Basis von Polyazolen, ein Verfahren zur Herstellung derselben sowie ihre Verwendung.

Die erfindungsgemäße mit Säure dotierte Polymermembran kann aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden und eignet sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen.

DE 101 09 829 A 1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine mit Säure dotierte Polymermembran auf Basis von Polyazolen, ein Verfahren zur Herstellung derselben sowie ihre Verwendung.

5 [0002] Die erfindungsgemäße mit Säure dotierte Polymermembran kann aufgrund ihrer hervorragenden chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden und eignet sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen.

10 [0003] Mit Säure dotierte Polyazol-Membranen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen sind bereits bekannt. Die basischen Polyazol-Membranen werden mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure dotiert und wirken als Protonenleiter und Separatoren in sogenannten Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen).

15 [0004] Bedingt durch die hervorragenden Eigenschaften des Polyazol-Polymeren können derartige Polymerelektrolytmembran – zu Membran-Elektroden-Einheit (MEE) verarbeitet – bei Dauerbetriebstemperaturen oberhalb 100°C insbesondere oberhalb 120°C in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Diese hohe Dauerbetriebstemperatur erlaubt es die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis zu erhöhen. Insbesondere bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen sind im Reformergas deutliche Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, die überlicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Durch die Möglichkeit die Betriebstemperatur zu erhöhen, können deutlich höhere Konzentrationen an CO-Verunreinigungen dauerhaft toleriert werden.

20 [0005] Durch Einsatz von Polymer-Elektrolyt-Membranen auf Basis von Polyazol-Polymeren kann zum einen auf die aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung teilweise verzichtet werden und andererseits die Katalysatorbeladung in der Membran-Elektroden-Einheit reduziert werden. Beides ist für einen Masseneinsatz von PEM-Brennstoffzellen unabdingbare Voraussetzung, da ansonsten die Kosten für ein PEM-Brennstoffzellen-System zu hoch sind.

25 [0006] Die bislang bekannten mit Säure dotierte Polymermembran auf Basis von Polyazolen zeigen bereits ein günstiges Eigenschaftsprofil. Aufgrund der für PEM-Brennstoffzellen angestrebten Anwendungen, insbesondere im Automobil- und Stationärbereich, sind diese insgesamt jedoch noch zu verbessern. Darüber hinaus haben die bislang bekannten Polymermembranen einen hohen Gehalt an Dimethylacetamid (DMAc), der mittels bekannter Trocknungsmethoden nicht vollständig entfernt werden kann.

30 [0007] So zeigen die bislang bekannten Polymermembran auf Basis von Polyazolen nach ihrer Dotierung mit Säure noch – für den obigen Einsatzzweck – unzureichende mechanische Eigenschaften. Diese mechanische Instabilität zeigt sich in einem geringen E-Modul, einer geringen Reißfestigkeit und einer niedrigen Bruchzähigkeit.

35 [0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist mit Säure dotierte Polymermembranen auf Basis von Polyazolen bereitzustellen, die einerseits verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen und andererseits die Vorteile der Polymermembran auf Basis von Polyazolen aufweisen und eine Betriebstemperatur oberhalb von 100°C ohne zusätzliche Brenngasbefeuertung ermöglichen.

40 [0009] Wir haben nun gefunden, daß eine spezielle Nachbehandlung der zur Dotierung mit Säure vorgesehenen Folie auf Basis von Polyazolen überraschenderweise zu dotierten Polymermembranen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften führt, wobei die gute Protonenleitfähigkeit erhalten bzw. ebenfalls verbessert wird. Zusätzlich werden durch die Nachbehandlung organische Restbestandteile wie Dimethylacetamid (DMAc) aus der Membran entfernt, die ansonsten Verringerung der Katalysatoraktivität bewirken.

45 [0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine dotierte Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

A) Gießen einer Folie unter Verwendung einer Lösung von Polymeren auf Basis von Polyazolen in einem polaren, aprotischen organischen Lösungsmittel

B) Trocknung der in Schritt A) gebildeten Folie bis sie selbsttragend ist

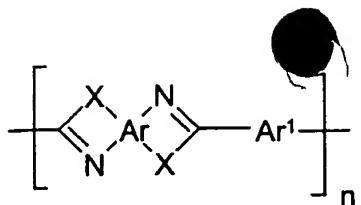
C) Behandlung der gemäß Schritt B) erhaltenen Folie mit einer Behandlungs-Flüssigkeit bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und Siedetemperatur der Behandlungs-Flüssigkeit

D) Trocknung und/oder Abtupfen der gemäß Schritt C) behandelten Folie zum Entfernen der Behandlungs-Flüssigkeit aus Schritt C),

50 E) Dotierung der gemäß Schritt D) behandelten Folie mit einem Dotierungsmittel.

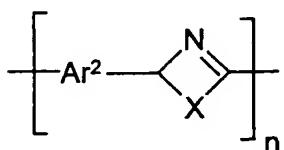
[0011] Herstellung von Polymer-Lösungen auf Basis von Polyazolen ist im Stand der Technik eingehend beschrieben. So beschreibt EP-A-0816415 ein Verfahren zum Lösen von Polymeren auf Basis von Polyazolen unter Verwendung von N,N-Dimethylacetamid als polares, aprotisches Lösungsmittel bei Temperaturen oberhalb 260°C. Ein wesentlich schöneres Verfahren zur Herstellung von Lösungen auf Basis von Polyazolen ist in der deutschen Patentanmeldung 10052237.8 offenbart.

55 [0012] Als Polymere auf Basis von Polyazolen werden Polymere enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)



(I)

5



(II)

10

15

worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

A<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1-20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt.

[0013] Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Anthracen und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

[0014] Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar<sup>1</sup> beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar<sup>1</sup> ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

[0015] Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

[0016] Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

[0017] Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

[0018] Sofern im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Form (I) eingesetzt werden, sollen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sein.

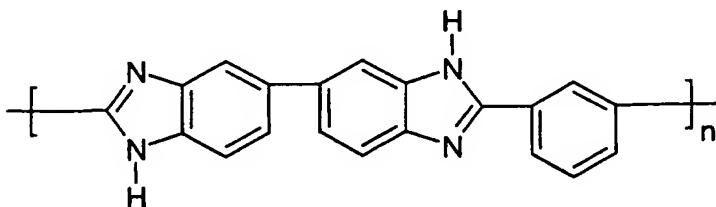
[0019] Die erfahrungsgemäß eingesetzten Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält, die sich voneinander unterscheiden.

[0021] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

[0022] Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

[0023] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt eingesetzt. Ein Beispiel eines äußerst zweckmäßigen Polymers enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten wird durch Formel (III) wiedergegeben:



(III)

55

60

wobei n eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

[0024] Das Gießen einer Polymerfolie aus einer Polymerlösung gemäß Schritt A) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen die aus dem Stand der Technik bekannt sind.

[0025] Die Trocknung der Folie in Schritt B) erfolgt bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 300°C. Die Trocknung erfolgt unter Normaldruck oder reduziertem Druck. Die Trocknungsduer ist von der Dicke der Folie abhän-

65

gig und beträgt zwischen 10 Minuten und 24 Stunden. Die gemäß Schritt B) getrocknete Folie ist anschließend selbsttragend und kann weiterverarbeitet werden. Die Trocknung erfolgt mittels in der Folienindustrie üblichen Trocknungsverfahren.

[0026] Mit Hilfe der in Schritt B) durchgeführten Trocknung wird das polare, aprotische organische Lösungsmittel weitestgehend entfernt. So beträgt der Restgehalt an polarem, aprotischen organischen Lösungsmittel üblicherweise zwischen 10-23%. Eine weitere Absenkung des Rest-Lösungsmittelgehalten auf unter 2 Gew.-% läßt sich durch eine Erhöhung der Trocknungstemperatur und Trocknungsdauer erzielen, wobei jedoch die nachfolgende Dotierung der Folie, beispielsweise mit Phosphorsäure, deutlich verzögert wird. Somit ist ein Gehalt von Restlösungsmittel von 5-15% zur Reduktion der Dotierungszeit sinnvoll.

[0027] Die Behandlung der gemäß Schritt B) getrockneten Folie mittels einer Behandlungs-Flüssigkeit erfolgt im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (20°C) und der Siedetemperatur der Behandlungs-Flüssigkeit bei Normaldruck.

[0028] Als Behandlungs-Flüssigkeit im Sinne der Erfahrung und im Sinne von Schritt C) werden bei Raumtemperatur [d. h. 20°C] flüssig vorliegende Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), Ether (aliphatische und cycloaliphatische), Ester, Carbonsäuren, wobei die vorstehenden Gruppenmitglieder halogeniert sein können, Wasser, anorganischen Säuren (wie z. B. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Gemische derselben eingesetzt.

[0029] Vorzugsweise werden C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkohole, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Ketone, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Ether (aliphatische und cycloaliphatische), C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Ester, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Carbonsäuren, Dichlormethan, Wasser, anorganischen Säuren (wie z. B. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Gemische derselben eingesetzt.

[0030] Mit Hilfe der in Schritt D) durchgeführten Trocknung kann die gemäß Schritt C) eingeschleuste Behandlungs-Flüssigkeit entfernt werden. Die Trocknung erfolgt in Abhängigkeit vom Partial-Dampfdruck der gewählten Behandlungs-Flüssigkeit.

[0031] Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 20°C und 200°C. Eine schonendere Trocknung kann auch im Vakuum erfolgen. Anstelle der Trocknung kann in die Membran in Schritt D) auch abgetupft und somit von überschüssiger Behandlungs-Flüssigkeit befreit werden. Die Reihenfolge ist unkritisch.

[0032] Gemäß Schritt E) wird die Dotierung der gemäß Schritt C) oder D) erhaltenen Folie durchgeführt. Hierzu wird die Folie mit einem Dotierungsmittel benetzt oder in diesem eingelegt. Als Dotierungsmittel für die erfahrungsgemäßen Polymermembranen werden Säuren vorzugsweise alle bekannten Lewis- und Brønsted-Säuren, insbesondere anorganische Lewis- und Brønsted-Säuren eingesetzt. Neben diesen vorstehend genannten Säure ist auch der Einsatz von Polysäuren möglich, insbesondere Isopolysäuren und Heteropolysäuren sowie von Mischungen verschiedener Säuren. Dabei bezeichnen im Sinne der vorliegenden Erfahrung Heteropolysäuren anorganische Polysäuren mit mindestens zwei verschiedenen Zentralatomen, die aus jeweils schwachen, mehrbasischen Sauerstoff-Säuren eines Metalls (vorzugsweise Cr, Mo, V, W) und eines Nichtmetalls (vorzugsweise As, I, P, Se, Si, Te) als partielle gemischte Anhydride entstehen. Zu ihnen gehören unter anderen die 12-Molybdatophosphorsäure und die 12-Wolframatophosphorsäure.

[0033] Erfahrungsgemäß besonders bevorzugte Dotierungsmittel sind Schwefelsäure und Phosphorsäure. Ein ganz besonders bevorzugtes Dotierungsmittel ist Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

[0034] Die erfahrungsgemäßen Polymermembranen sind dotiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfahrung bezeichnen dotierte Polymermembranen solche Polymermembranen, die aufgrund der Gegenwart von Dotierungsmitteln eine erhöhte Protonenleitfähigkeit im Vergleich mit den nicht dotierten Polymermembranen zeigen.

[0035] Verfahren zur Herstellung von dotierten Polymermembranen sind bekannt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfahrung werden sie erhalten, indem man eine Folie des betreffenden Polymeren über eine geeignete Zeit, vorzugsweise 5 Minuten – 96 Stunden, besonders bevorzugt 1–72 Stunden, bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C und gegebenenfalls erhöhtem Druck mit konzentrierter Säure, vorzugsweise mit hochkonzentrierter Phosphorsäure benetzt.

[0036] Über den Dotierungsgrad kann die Leitfähigkeit der erfahrungsgemäßen Polymermembran beeinflußt werden. Dabei nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an Dotierungsmittel solange zu, bis ein maximaler Wert erreicht ist. Erfahrungsgemäß wird der Dotierungsgrad angegeben als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymeren. Im Rahmen der vorliegenden Erfahrung ist ein Dotierungsgrad zwischen 3 und 15, insbesondere zwischen 6 und 12, bevorzugt.

[0037] Die erfahrungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere besitzen sie sehr gute mechanische Eigenschaften und zeigen im Vergleich mit unbehandelten Membranen bessere Leistung.

[0038] Die erfahrungsgemäßen Polymermembranen zeigen eine gegenüber unbehandelten Membranen verbesserte Protonenleitfähigkeit.

[0039] Zu möglichen Einsatzgebieten der erfahrungsgemäßen, dotierten Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die dotierten Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

[0040] Die vorliegende Erfahrung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfahrungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaus und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten ist auch Bestandteil der Beschreibung.

[0041] Nachfolgend wird die Erfahrung durch Beispiele und Vergleichsbeispiel eingehender erläutert, ohne daß die Erfahrung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

## Beispiele

## Unbehandelter Film

[0042] Die Filme wurden unbehandelt in 85%-ige  $H_3PO_4$  96 h lang eingelegt. Aus dem Film werden vor der Dotierung mit  $H_3PO_4$  der  $H_2O$ - und Restlösemittelgehalt mit Karl Fischer (KF)-Titration bestimmt. Mittels einer Mettler-Toledo Apparatur wird per KF-Titration der Wassergehalt in der Folie wie folgt direkt bestimmt. Die Probe, die sich in einem geschlossenen Probengläschen befindet wird auf 250°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur getrocknet. Das so freigesetzte Gas wird direkt in ein geschlossenes Titrationsgefäß geleitet und mit Karl-Fischer [KF] Reagens analysiert. Neben der Bestimmung des Wassergehaltes wird durch gravimetrische Bestimmung des Gewichtes vor und nach dem Trocknen der Restlösemittelgehalt bestimmt. 5 10

Waschen mit  $H_2O$  und anschließend thermisches Trocknen

[0043] Die Filme wurden in kochendem Wasser 1 h lang ausgekocht. Dann wurde das Wasserbad gewechselt und eine weitere Stunde gekocht. Anschließend wurden die Filme mit frischem Wasser gespült und schließlich 3 h lang bei 160°C getrocknet.  $H_2O$ - und Restlösemittelgehalt wurden aus dem behandelten Film mit KF-Titration bestimmt. Die Membrane wurden durch 96 h lange Dotierung der Filme in 85%-ige  $H_3PO_4$  erhalten. 15

Waschen mit  $H_2O$ 

20

[0044] Die Filme wurden in kochendem Wasser 1 h lang ausgekocht. Dann wird das Wasserbad gewechselt und eine weitere Stunde gekocht und anschließend wurden die Filme mit einem Tuch abgetupft und feucht weiter verwendet. Aus dem Film wurden  $H_2O$ - und Restlösemittelgehalt mit KF-Titration bestimmt. Die Membrane wurden in 85%-ige  $H_3PO_4$  96 h lang dotiert. 25

## Waschen mit Methanol

[0045] Die Filme wurden in Methanol vorgelegt und 2 h lang (ab dem Kochen des Methanols) im Rückfluß gekocht. Die Filme wurden herausgeholt und zuerst 1 Minute lang an der Luft dann bei 100°C unter Vakuum im Trockenschrank 2 h lang getrocknet. Aus dem Film wurden  $H_2O$ - und organische Restlösemittel-Gehalt mit KF-Titration bestimmt. Die Membrane wurden in 85%-ige  $H_3PO_4$  96 h lang dotiert. 30

30

## Waschen mit Aceton

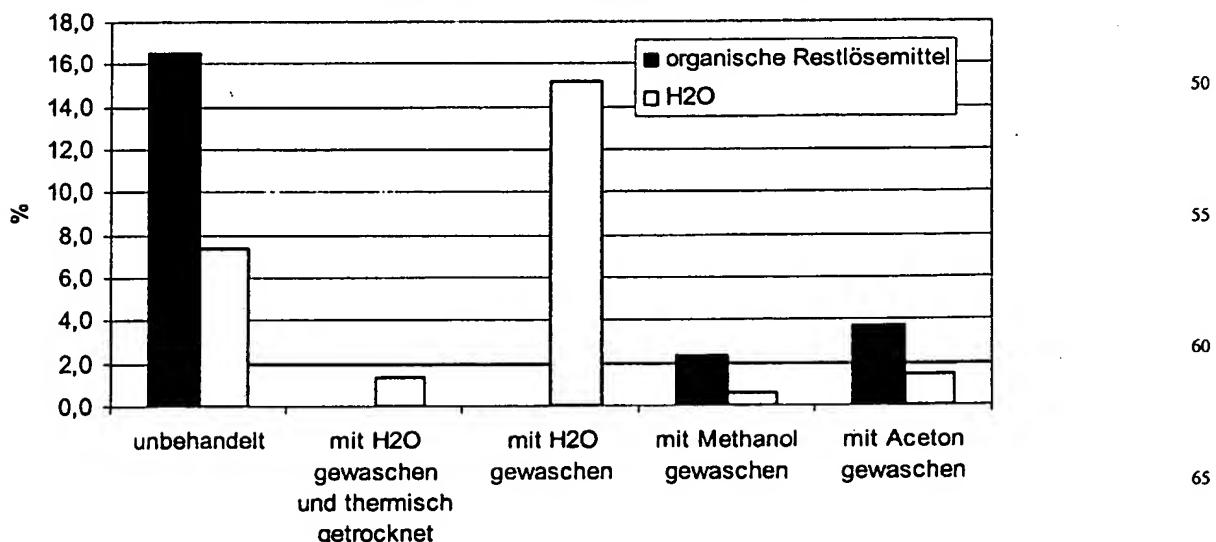
35

[0046] Die Filme wurden in Aceton vorgelegt und 2 h lang (ab dem Kochen des Acetons) im Rückfluß gekocht. Dann wurden die Filme zuerst 1 Minute lang an der Luft bei RT anschließend bei 100°C unter Vakuum im Trockenschrank 2 h lang getrocknet. Aus dem Film wurden  $H_2O$ - und Restlösemittelgehalt mit KF-Titration bestimmt. Die Membrane wurden in 85%-ige  $H_3PO_4$  96 h lang dotiert. 40

[0047] Fig. 1 zeigt das Ergebnis der KF-Titration. Durch Waschen mit Wasser entfernt man vollständig das organische Restlösemittel. Mit Aceton bzw. mit Methanol reduziert man den organischen Restlösemittelgehalt von 16,6% auf 3,7 bzw. 2,3%. 45

Fig. 1

## KF-Titrationsergebnisse von unbehandelten und behandelten Filmen

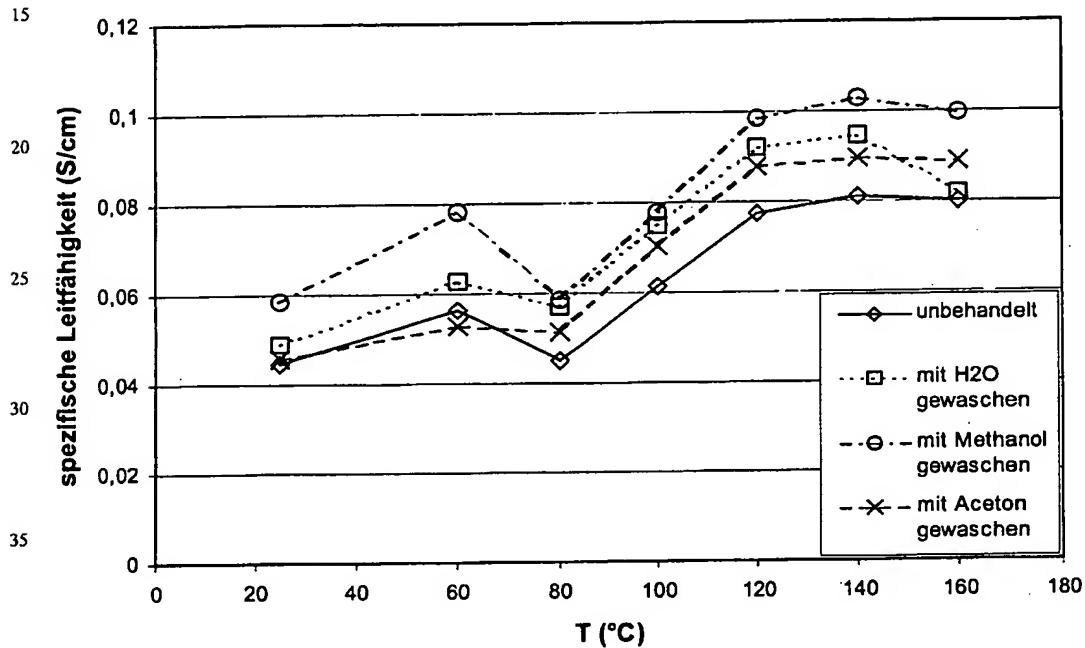


[0048] Fig. 2 zeigt bereits bei Raumtemperatur eine um 10% verbesserte Protonenleitfähigkeit, welcher bei erhöhter Temperatur erhalten bzw. weiter verbessert ist.

[0049] Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platin-Elektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines Ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitators ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Fig. 2

Protonenleitfähigkeit der unbehandelten und behandelten Membranen zwischen 25–160°C



[0050] Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften werden uniaxiale Zugversuche an streifenförmigen Zugproben durchgeführt. Dazu wird eine Zwick-Testmaschine ausgerüstet mit einer 100 N Kraftmessdose und einem beheizbaren Ofen verwendet. Die Einspannlänge zwischen den Klemmblocken beträgt 10 cm und die Abzuggeschwindigkeit ist auf 50 mm/min festgesetzt. Die Deformation wird direkt über den Traversenweg bestimmt. Die Zugversuche an phosphorsäuredotierten Membranen werden bei 100°C durchgeführt. Zur automatischen Berechnung der Spannung wird der Probenquerschnitt jeder Probe vor Versuchsbeginn bestimmt und eingegeben. Zur Bestimmung eines Mittelwertes von E-Modul, Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Bruchenergie (Zähigkeit) werden von jeder Membran mindestens 5 Messungen durchgeführt.

[0051] Die Ergebnisse der Zugversuche mit den erfindungsgemäßen Polymermembranen gegenüber unbehandelten Membranen sind in Fig. 3 exemplarisch aufgezeigt. Daraus ist ersichtlich, dass eine mit Wasser gewaschene Membran die höchste Bruchdehnung und höchste Bruchspannung aufweist.

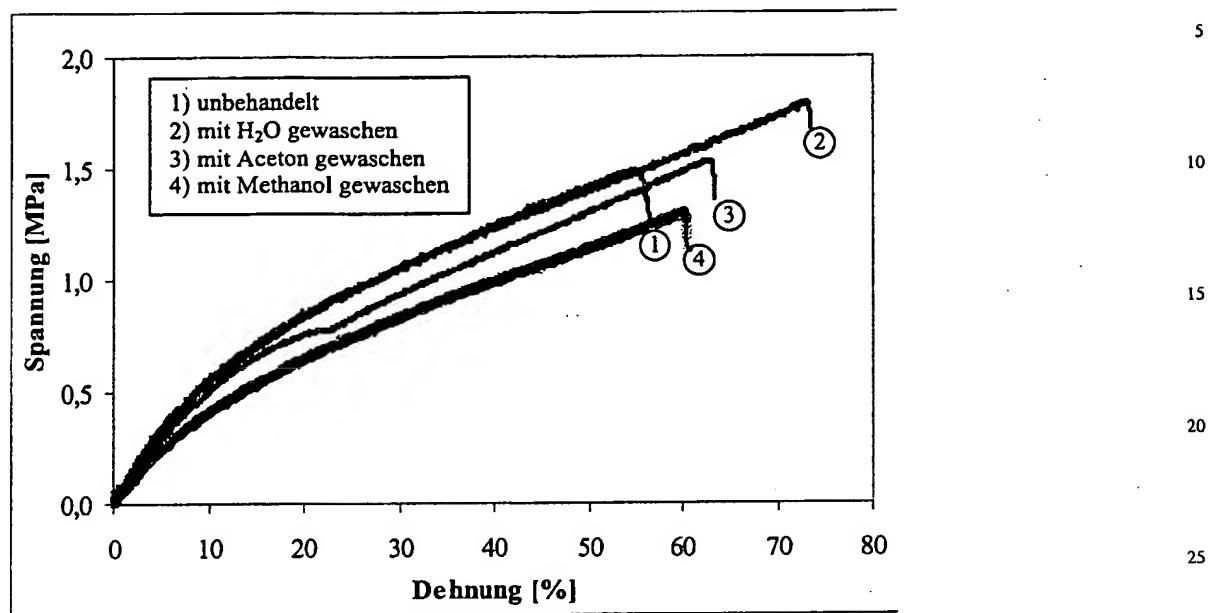
55

60

65

Fig. 3

Ergebnisse uniaxialer Zugversuche mit behandelten und unbehandelten Membranen



[0052] Eine unbehandelte Membran zeigt eine Reissdehnung von 55% während eine erfindungsgemäße Membran eine Bruchdehnung im Bereich von 58% bis zu 75% aufweist. 30

[0053] Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Tabelle 1 zusammengefasst. 35

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Tabelle 1: Ergebnisse der Zugversuche von Membranen nach unterschiedlichen Waschprozeduren im Vergleich mit einer unbehandelten Membran.

Waschmethode	E [MPa]	Fehler E [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Fehler Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	Fehler Bruch- dehnung [%]	Bruchenergie [kJ/m2]	Fehler Bruchenergie [kJ/m2]
Unbehandelt	4,7	0,7	1,5	0,13	55	5	54	5
Mit Wasser gewaschen	5	0,55	1,7	0,25	71	11	74,5	18
Mit Aceton gewaschen	5,45	0,4	1,55	0,14	64,7	6	63	8,8
Mit Methanol gewaschen	5,3	0,5	1,36	0,22	61,2	13	54	18,6

- Dotierte Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
  - Gießen einer Folie unter Verwendung einer Lösung von Polymeren auf Basis von Polyazolen in einem polaren, aprotischen organischen Lösungsmittel
  - Trocknung der in Schritt A) gebildeten Folie bis sie selbsttragend ist
  - Behandlung der gemäß Schritt B) erhaltenen Folie mit einer Behandlungs-Flüssigkeit bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und Siedetemperatur der Behandlungs-Flüssigkeit
  - Trocknung und/oder Abtupfen der gemäß Schritt C) behandelten Folie zum Entfernen der Behandlungs-Flüssigkeit aus Schritt C),
  - Dotierung der gemäß Schritt D) behandelten Folie mit einem Dotierungsmittel.
- Polymermembran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie protonenleitend ist.
- Polymermembran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer auf Basis von Polyazolen wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)

5

10

15

20

25

30

35

40

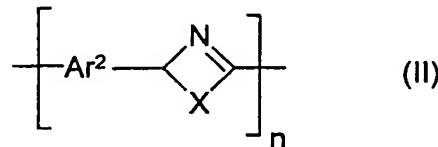
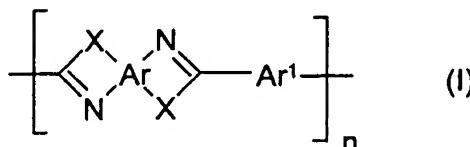
45

50

55

60

65



worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

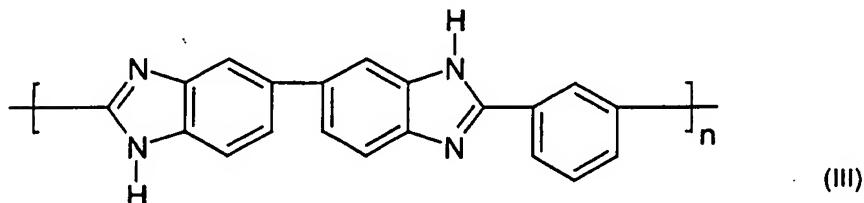
Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1-20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt, enthält.

4. Polymermembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer ist, daß mindestens zwei Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthalten, die sich voneinander unterscheiden.

5. Polymermembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyazol nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

6. Polymermembran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyazol ein Polymer enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten der Formel (III)



wobei n eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist, ist.

7. Polymermembran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Dotierungsgrad zwischen 3 und 15 Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers beträgt.

8. Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine Polymermembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 und mindestens eine Elektrode aufweist.

9. Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle die mindestens eine Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 8 aufweist.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**